

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD

Publication number: JP2005123094

Publication date: 2005-05-12

Inventor: KIDO JUNJI; MATSUMOTO TOSHIO; NAKADA SOJI;
KAWAMURA NORIFUMI

Applicant: KIDO JUNJI; INTERNAT MFG & ENGINEERING SER

Classification:

- international: H01L51/50; H05B33/10; H05B33/26; H01L51/30; H01L51/40;
H01L51/52; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/26; H01L51/05;
(IPC1-7): H05B33/22; H05B33/10; H05B33/14; H05B33/26

- european: H01L51/50G; H01L51/50J2

Application number: JP20030358401 20031017

Priority number(s): JP20030358401 20031017

Also published as:



EP1524707 (A2)



US2005084713 (A1)



EP1524707 (A3)



CN1610473 (A)

Report a data error here

Abstract of JP2005123094

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a low drive voltage by lowering of an energy barrier in electron injection from a negative electrode into an organic compound layer irrespective of work function of a negative electrode material.

SOLUTION: On a base plate, (a) a positive electrode layer, (b) an organic structure containing at least one luminous layer, (c) a low-resistance electron transport layer as a mixture layer of an electron-donating metal dopant and an organic compound, (d) an organic-metal-complex-containing layer made by including an organic metal complex compound containing at least one kind out of alkaline metal ion, alkali earth metal ion, and rare earth metal ion, (e) a reaction production layer, and (f) a negative electrode layer are laminated in turn, of which, at least either the positive electrode layer or the negative electrode layer is transparent, and the reaction production layer is produced by oxidation reduction reaction through filming of heat-reducing metal, which can reduce metal ion in the organic metal complex compound into metal in the vacuum on the organic-metal-complex-containing layer.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIP

図1	1
図2	2
図3	3
図4	4
図5	5
図6	6
図7	7
図8	8
図9	9
図10	10
図11	11
図12	12
図13	13
図14	14
図15	15
図16	16
図17	17
図18	18
図19	19
図20	20
図21	21
図22	22
図23	23
図24	24
図25	25
図26	26
図27	27
図28	28
図29	29
図30	30
図31	31
図32	32
図33	33
図34	34
図35	35
図36	36
図37	37
図38	38
図39	39
図40	40
図41	41
図42	42
図43	43
図44	44
図45	45
図46	46
図47	47
図48	48
図49	49
図50	50
図51	51
図52	52
図53	53
図54	54
図55	55
図56	56
図57	57
図58	58
図59	59
図60	60
図61	61
図62	62
図63	63
図64	64
図65	65
図66	66
図67	67
図68	68
図69	69
図70	70
図71	71
図72	72
図73	73
図74	74
図75	75
図76	76
図77	77
図78	78
図79	79
図80	80
図81	81
図82	82
図83	83
図84	84
図85	85
図86	86
図87	87
図88	88
図89	89
図90	90
図91	91
図92	92
図93	93
図94	94
図95	95
図96	96
図97	97
図98	98
図99	99
図100	100

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-123094

(P2005-123094A)

(43) 公開日 平成17年5月12日(2005.5.12)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/22	H05B 33/22 B	3K007
H05B 33/10	H05B 33/22 A	
H05B 33/14	H05B 33/10	
H05B 33/26	H05B 33/14 A	
	H05B 33/26 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 21 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-358401 (P2003-358401)	(71) 出願人	501231510
(22) 出願日	平成15年10月17日 (2003.10.17)		城戸 淳二
			山形県米沢市林泉寺3-12-16
		(71) 出願人	593191350
			株式会社アイメス
			神奈川県藤沢市桐原町3番地
		(74) 代理人	100083286
			弁理士 三浦 邦夫
		(74) 代理人	100120204
			弁理士 平山 巖
		(72) 発明者	城戸 淳二
			山形県米沢市林泉寺3-12-16
		(72) 発明者	松本 敏男
			神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社アイメス内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 陰極から有機化合物層への電子注入におけるエネルギー障壁を低下させることにより、陰極材料の仕事関数に拘わらず、低駆動電圧を実現する。

【解決手段】 基板上に (a) 陽極層、(b) 少なくとも一層の発光層を含んでなる有機構造体、(c) 電子供与性金属ドーパントと有機物の混合層である低抵抗電子輸送層、(d) アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンのうちの少なくとも1種を含む有機金属錯体化合物を含んでなる有機金属錯体含有層、(e) 反応生成層、及び (f) 陰極層、が順に積層され、前記陽極層及び前記陰極層の少なくとも一方が透明であり、前記反応生成層は、前記有機金属錯体化合物中の金属イオンを真空中で金属に還元しうる熱還元性金属を前記有機金属錯体含有層上に成膜して酸化還元反応を起こさせることにより生成されている。

【選択図】 図8

陰極層	38
反応生成層	37
有機金属錯体含有層	36
金属ドーピング層	35
発光層	34
ホール輸送層	33
陽極透明電極	32
ガラス基板	31

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に

- (a) 陽極層、
- (b) 少なくとも一層の発光層を含んでなる有機構造体、
- (c) 電子供与性金属ドーパントと有機物の混合層である低抵抗電子輸送層、
- (d) アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンのうちの少なくとも1種を含む有機金属錯体化合物を含んでなる有機金属錯体含有層、
- (e) 反応生成層、及び
- (f) 陰極層、

10

が順に積層され、

前記陽極層及び前記陰極層の少なくとも一方が透明であり、

前記反応生成層は、前記有機金属錯体化合物中の金属イオンを真空中で金属に還元しうる熱還元性金属を前記有機金属錯体含有層上に成膜して酸化還元反応を起こさせることにより生成されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 2】

対向する陽極電極と陰極電極の間に、少なくとも一層の発光層を含む発光ユニットを複数個有する有機エレクトロルミネッセント素子であって、

前記発光ユニットのそれぞれは少なくとも一層からなる電荷発生層によって仕切られており、

20

前記電荷発生層は $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する電気的絶縁層であり、

前記陰極電極の前記陽極電極方向に接する層は、

- (c) 電子供与性金属ドーパントと有機物の混合層である低抵抗電子輸送層、
- (d) アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンのうちの少なくとも1種を含む有機金属錯体化合物を含んでなる有機金属錯体含有層、
- (e) 反応生成層、及び
- (f) 陰極層、

から構成され、かつ

前記反応生成層は、前記有機金属錯体化合物中の金属イオンを真空中で金属に還元しうる熱還元性金属を前記有機金属錯体含有層上に成膜して酸化還元反応を起こさせることにより生成されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

30

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記反応生成層は、前記有機金属錯体化合物中の金属イオンを真空中で金属に還元しうる熱還元性金属を前記有機金属錯体含有層上に成膜して酸化還元反応を起こさせることにより、前記有機金属錯体含有層と前記陰極層との界面に形成されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記陰極層は仕事関数 4.0 eV 以上の仕事関数の金属を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

40

【請求項 5】

請求項 1 または請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記陰極層は導電性化合物を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電子供与性金属ドーパントのイオン化ポテンシャルが 4.0 eV 未満であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子におい

50

て、前記電子供与性金属ドーパントが、アルカリ金属群、アルカリ土類金属群、希土類金属群から選択される1種以上の金属であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項8】

請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記低抵抗電子輸送層を構成する電子供与性金属ドーパントと有機物の混合モル比率が1:10~10:1の範囲内にあることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項9】

請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記低抵抗電子輸送層の比抵抗が、 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

10

【請求項10】

請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記低抵抗電子輸送層の比抵抗が、 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上かつ $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項11】

請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記有機金属錯体含有層がアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンのうちの少なくとも1種を含む有機金属錯体化合物のみから構成されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

20

【請求項12】

請求項11に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、有機金属錯体化合物のみからなる前記有機層の膜厚が10nm以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項13】

請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において前記有機金属錯体含有層が、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンに少なくとも1種を含む有機金属錯体化合物と、少なくとも1種の電子輸送性有機物との混合層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

30

【請求項14】

請求項13に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記有機金属錯体化合物と前記電子輸送性有機物との混合モル比率が1:10~10:1であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項15】

請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記反応生成層を形成するために使用される前記熱還元性金属と前記陰極層に使用される金属が同一である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項16】

請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記熱還元性金属がアルミニウム、シリコン、ジルコニウム、チタン、タングステンより選択されるいずれか1種を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

40

【請求項17】

請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記熱還元性金属は、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、またはレーザービーム蒸着法によって成膜されている有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項18】

請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記陰極層が抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、またはレーザービーム蒸着法によって成膜されている有機エ

50

クトロルミネッセント素子。

【請求項 19】

請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記陰極層がスパッタ法によって成膜されており、前記スパッタ法に使用されるスパッタ装置は、所定距離隔てて対向配置した一対のターゲットの各々の周辺の前方に電子を反射する反射電極を設けるとともに、磁界発生手段により各ターゲットの周辺部の近傍にその面に平行な部分を有する平行磁界を形成した対向ターゲット式スパッタ装置である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 20】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記熱還元性金属と、前記陰極層を形成する金属がいずれも仕事関数 4.0 eV 以上の仕事関数金属であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

10

【請求項 21】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記熱還元性金属と、前記陰極層を形成する導電性金属化合物がいずれも仕事関数 4.0 eV 以上の仕事関数金属であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 22】

基板上に陽極層を形成する陽極層形成工程と、

前記陽極層上に、少なくとも一層の発光層を含んでなる有機構造体を形成する有機構造体形成工程と、

20

前記有機構造体上に、電子供与性金属ドーパントと有機物の混合層である低抵抗電子輸送層を形成する低抵抗電子輸送層形成工程と、

前記低抵抗電子輸送層上に、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンのうちの少なくとも 1 種を含む有機金属錯体化合物を含んでなる有機金属錯体含有層を形成する有機金属錯体含有層形成工程と、

前記有機金属錯体化合物中の金属イオンを真空中で金属に還元しうる熱還元性金属を前記有機金属錯体含有層上に蒸着して反応生成層を形成する反応生成層形成工程と、

前記反応生成層上に仕事関数 4.0 eV 以上の仕事関数の金属もしくは導電性化合物からなる陰極層を形成する陰極層形成工程と、を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平面光源や表示素子に利用される有機エレクトロルミネッセント素子（有機エレクトロルミネッセンス素子。以下、「有機 EL 素子」、もしくは単に「素子」と略す。）に関するものであり、特に陰極から発光層を含む有機構造体へ電子を円滑に注入するために設けられる電子注入層と電子輸送層に関するものである。

【背景技術】

【0002】

40

発光層が有機化合物から構成される有機 EL 素子は、低電圧駆動の大面积表示素子を実現するものとして注目されている。KODAK 社の Tang らは素子の高効率化のため、キャリア輸送性の異なる有機化合物を積層し、ホールと電子がそれぞれ陽極、陰極よりバランスよく注入される構造とし、しかも有機層の膜厚を 2000 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) 以下とすることで、10 V 以下の印加電圧で 1000 cd/m² と外部量子効率 1 % の実用化に十分な高輝度、高効率を得ることに成功した (Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987))。

【0003】

このような高効率素子を開発する上で、陰極からの電子や陽極からのホールをエネルギー障壁なく有機層に注入する技術は重要な要素として認識されている。

50

【0004】

前述のTangらは基本的に絶縁物とみなされる有機化合物に対して、金属電極から電子を注入する際に問題となるエネルギー障壁を低下させるため、仕事関数の小さいMg（マグネシウム、仕事関数：3.6 eV（1 eV = 1.60218×10^{-19} J））（仕事関数値はCRC Handbook of Chemistry and Physics, 64th EDITIONより転載。以下、同様）を使用した。その際、Mgは酸化しやすく、不安定であるのと、有機表面への接着性に乏しいので、比較的安定で仕事関数も高く、しかも有機表面に密着性の良いAg（銀、仕事関数：4.6 eV）と共蒸着により合金化して用いた。該合金組成の採用に至るまでの経緯はKODAK社の特許に詳細に記載されている。

10

【0005】

当初、KODAK社の特許（米国特許第4,356,429号もしくは米国特許第4,539,507号）には、有機EL素子の陰極に有用な低仕事関数金属（A low work function metal）として、Al、In、Ag、Sn、Pb、Mg、Mn等の金属を例示しており、具体的な仕事関数値の記載によって低仕事関数金属の定義をしていなかった。しかし、その後の特許（米国特許第4,885,211号、米国特許第4,720,432号もしくは米国特許第5,059,862号）では、陰極に使用される金属の仕事関数は低ければ低いほど、必要とされる駆動電圧も低くなることを記載したうえで、4.0 eV以下の仕事関数値を有する金属を低仕事関数金属と定義し、4.0 eV以上の金属はむしろ化学的に不安定な4.0 eV以下の低仕事関数金属と混合し合金化することで、該合金陰極に化学的安定性を付与する目的で使用することを記載している。この安定化金属は高仕事関数第2金属（higher work function second metal）と表現され、その候補となる金属に、当初は低仕事関数金属（A low work function metal）として挙げられていたAl、Ag、Sn、Pbが含まれており、開発初期の試行錯誤の過程が垣間見られる。また、KODAK社の上記一連の特許中では、最も仕事関数の低いアルカリ金属については、その原理的優位性を認めつつも、素子を安定駆動させるには反応性が高すぎるので陰極金属の候補から除外するとしている。

20

【0006】

凸版印刷株式会社のグループ（第51回応用物理学会学術講演会、講演予稿集28A-PB-4、1040頁）及びパイオニア株式会社のグループ（第54回応用物理学会学術講演会、講演予稿集29p-ZC-15、1127頁）は、Mgよりさらに仕事関数が小さく（低く）、KODAK社がその特許請求項から除外したアルカリ金属のLi（リチウム、仕事関数：2.9 eV）を用いAl（アルミニウム、仕事関数：4.2 eV）と合金化することにより安定化させ電子注入陰極として用いることにより、Mg合金を用いた素子より低い駆動電圧と高い発光輝度を達成している。また、本発明者らは有機化合物層上にリチウムを単独で10 Å程度に極めて薄く蒸着し、その上から銀を積層した二層型陰極が低駆動電圧の実現に有効であることを報告している（IEEE Trans. Electron Devices, 40, 1342（1993））。

30

【0007】

さらに、最近では本発明者らはリチウムなどのアルカリ金属、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属、サマリウムなどの希土類金属を、陰極金属中ではなく、陰極に接する有機層中にドーピングすることにより、駆動電圧を低下させることに成功した（「Appl. Phys. Lett. 73（1998）2866 Appl. Phys. Lett. 73（1998）2866」、「SID97DIGEST・P775」、特開平10-270171号、対応米国特許6,013,384号）。これは電極に接する有機層中の有機分子を金属ドーピングによりラジカルアニオン状態とし、陰極からの電子注入障壁を大幅に低下させたためと考えられる。この場合は、陰極金属としてアルミニウムのように仕事関数が4.0 eV以上の高仕事関数金属を使用しても駆動電圧を低くすることができるばかりでなく、ITOのように従来は陽極として使用され、陰極には最も不向きであるとさ

40

50

れてきた電極材料でも発光素子として駆動することも確かめられている（特願2001-142672号）。

【0008】

またさらに本発明者らは特開平11-233262号、または特開2000-182774号において、陰極電極に接する部分の有機層を、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する有機金属錯体化合物によって構成するか、または該有機金属錯体化合物と電子輸送性有機物との混合層によって構成し、かつ該陰極電極材料が、該混合層中の有機金属錯体化合物中に含有されるアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンを真空中において金属に還元しうる熱還元性金属からなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子を提案した（「The 10th International Workshop on Inorganic And Organic Electroluminescence P. 61」、「Jpn. J. Appl. Vol. 41 (2002) pp L800-L803」、「Japan Society of Applied Physics 59th Autumn Meet. 1998 Ext. Abstr. (p. 1086)」）。

【0009】

この構造の電子注入層の場合、アルミニウムやジルコニウム等の熱還元性金属が真空環境下での蒸着時において、該有機金属錯体化合物上に原子状態で（つまり反応活性な状態で）飛来し、化合物中の金属イオンを金属状態に還元、遊離させることができ、さらに還元、遊離した金属はその近傍に存在する電子輸送性有機物をin-situでドーピングして還元（ここではLewisの定義による還元のことであり、電子の受容を指す）することになり、前記の直接的金属ドーピングの手法と同様に該電子輸送性有機物をラジカルアニオン化している。つまり、この手法においては、アルミニウムは従来のように仕事関数値の大小から選択されているのではなく、真空中における熱還元性という、その当時まで当業者間では知られていなかった新規なアイディアに基づいて選択されている。また、これら熱還元性金属の仕事関数値はアルミニウム（4.02 eV）、シリコン（4.08 eV）、ジルコニウム（4.005 eV）、チタン4.033 eV）、タングステン（4.5 eV）と、すべて4.00 eV以上の値を有し、化学的に安定な金属であることが重要な要素である。

【0010】

このような、電子注入技術における歴史的変遷をみても理解されるように、有機エレクトロルミネッセント素子開発においては、電子注入電極、もしくは陰極界面の電子注入層形成法の改良は、絶え間なく行われてきており、結果として発光効率の劇的な改善や、低電圧駆動化を可能としてきたために、現在においては有機EL素子の性能向上のための重要な要素技術として認識されるに至っている。

【0011】

ここで、改めてこれら電子注入技術のそれぞれが持っていた特徴、欠点について列挙すれば以下のようにまとめられる。

【0012】

まず、MgやLiを含む合金電極においては、依然として電極の酸化等による素子劣化が起こる上、有機物層に対しての電子注入特性のみではなく、配線材料としての機能も考慮しなければならないので、合金電極では電極材料選択において制限を受ける。

【0013】

本発明者らの二層型陰極では、Li層の厚みが20 Å以上では陰極機能しないうえ（IEEE Trans. Electron Devices, 40, 1342 (1993)）、極めて薄い10 Å程度のLiの蒸着は膜厚制御が困難であり素子作製の再現性に問題がある。

【0014】

また、本発明者らの陰極金属に接する部分の有機層を金属でドーピングする方法においては、使用される電子輸送性有機物とドーピングする金属の種類の組み合わせの選択が重

要であり、適切に選択された組み合わせでは、該ドーピング層の膜厚を当業者にとって常識外に（つまり2000Å以上に）、厚くしても駆動電圧が全く上昇しないという特徴があり（特開2001-102175号、第60回秋期応用物理学会講演予稿集No. 34 p-N-6、1079頁）、素子設計の自由度の観点や、電極間短絡の危険性低減の観点から、今までのところ最も有効な電子注入輸送層とすることができる。しかしながら、一方、これまでの本発明者らの検討では、陰極金属材料にアルミニウムやジルコニウム等の熱還元性を有する金属を使用した場合は、電子輸送性有機物をラジカルアニオン化するために、すでに自らはカチオン化して（つまり酸化状態になって）化学的安定状態にある金属原子を、再度金属状態に還元して活性な遊離金属を陰極との界面に発生させることも懸念される。つまりドーピングされる金属は、前述のようにアルカリ金属を代表とする反応活性な性質を有するので、陰極界面に（酸化状態ではなく）金属状態で遊離していると、上述の合金電極と同様に大気中の酸素や水分と速やかに反応するため、素子の不安定化を引き起こすことが懸念される。

10

【0015】

このような状態は次のように表わすことができる。有機層がアルカリ金属等の活性金属でドーピングされた状態は、アルカリ金属を代表とする金属原子Mとドーピングされた有機分子Oが、 $M + O \rightarrow M^+ + O^-$ と表される電荷移動錯体（Charge Transfer complex: C-T complex）の状態が存在しているが（前記Appl. Phys. Lett. 73（1998）2867参照）、この状態である層上に熱還元性金属のアルミニウム（Al）が蒸着されると、その真空中での還元力によって、 $M^+ + O^- + Al \rightarrow M + O^- + Al^+$ という反応が生じることが予想され、該状態は真空中では安定であっても、大気圧下ではアルカリ金属等の金属であるMは非常に反応活性な状態にあり、このような遊離活性金属は素子の安定性を損なうばかりでなく、発明者らの検討では素子の量子効率（電流効率）を若干ながら低下させるという問題を生ずることがある。

20

【0016】

また、陰極電極に接する部分の有機層を、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する有機金属錯体化合物によって構成するか、または該有機金属錯体化合物と電子輸送性有機物との混合層によって構成し、かつ該陰極電極材料にアルミニウムのような熱還元性金属を使用することで、該有機金属錯体化合物中に含有されるアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンを真空中において金属に還元して電子注入層を形成する場合（前述の特開平11-233262号、特開2000-182774号、The 10th International Workshop on Inorganic And Organic Electroluminescence P. 61、「Jpn. J. Appl. Vol. 41（2002）pp L800-L803」、「Japan Society of Applied Physics, 59th Autumn Meeting 1998 Ext. Abst（p. 1086）」）は、in-situで生成される金属ドーピング層の膜厚や、ドーピング濃度を意図的に決定することができないため、前述の低抵抗電子輸送層としても機能する金属ドーピング層のように駆動電圧を上昇させずに、膜厚を所望の値に制限なく増加させたい、という要求に応えることはできなかった。

30

40

【0017】

【特許文献1】特開2001-102175号公報

【特許文献2】特開2000-182774号公報

【特許文献3】特開平11-233262号公報

【特許文献4】特開平10-270171号公報

【特許文献5】米国特許第4,356,429号明細書

【特許文献6】米国特許第4,539,507号明細書

【特許文献7】米国特許第4,885,211号明細書

【特許文献8】米国特許第4,720,432号明細書

50

【特許文献9】米国特許第5,059,862号明細書

【特許文献10】米国特許第6,013,384号明細書

【非特許文献1】第51回応用物理学会学術講演会、講演予稿集28A-PB-4、1040頁

【非特許文献2】第54回応用物理学会学術講演会、講演予稿集29p-ZC-15、1127頁

【非特許文献3】第60回秋期応用物理学会、講演予稿集No.3、4p-N-6、第1079頁

【非特許文献4】IEEE Trans. Electron Devices, 40, 1342 (1993)

10

【非特許文献5】Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)

【非特許文献6】The 10th International Workshop on Inorganic And Organic Electroluminescence, 第61頁

【非特許文献7】Jpn. J. Appl. Vol. 41 (2002) pp L800-L803

【非特許文献8】Japan Society of Applied Physics, 59th Autumn Meeting 1998 Ext. Abst (第1086頁)

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は陰極から有機化合物層への電子注入におけるエネルギー障壁を低下させることにより、陰極材料の仕事関数に拘わらず、低駆動電圧を実現することである。

【0019】

また、本発明の他の目的は、Alのような従来から半導体配線材料として一般に用いられてきた安価で化学的に安定な金属を陰極材料として、合金ではなく単独で用いた場合でも、上述の低仕事関数金属を含む合金を電極として用いた場合よりも駆動時においても、保存時においても、より安定な特性を発現しうる素子を提供することである。一般に、当業者間ではAlのように仕事関数が4.0eV以上の高仕事関数金属を単独で使用した場合や、Alを含有する合金であっても、該合金が高仕事関数金属のみで構成されていると、素子の駆動電圧が上昇するだけではなく、素子の駆動安定性を損なうことも良く知られている。(前出、Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)やKODAK社特許参照)。

30

【0020】

また、本発明の他の目的は、陰極に接する層に金属状態で遊離するアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属等の活性金属(reactive metals)を排除して、陰極近傍に存在する該活性金属を安定な酸化状態(カチオン状態)として存在させて、従来よりも駆動安定性に優れた素子を提供することにある。さらに具体的には、上述の有機層への金属ドーピングの手法を用いる場合は、該金属ドーピング層を陰極に接する電子注入層としてではなく、陰極から反応生成層によって隔てられた層として、金属ドーピング層である低抵抗電子輸送層を形成し、前述の熱還元反応に際しての問題を回避することが目的である。つまり、該金属ドーピング層は通常の有機EL素子の電極間を構成する各有機層の比抵抗値($\Omega \cdot \text{cm}$)と比較して、無視し得る程(桁違いに)低いという特長があるために、従来では常識的に当業者間では困難とされていた厚い膜厚($>2000\text{\AA}$)でも素子駆動電圧を上昇させることなく動作できるので、電極間の短絡の危険回避や、スペクトル形状制御層として利用できる利点を併せ持つ特徴もある(特開2001-102175号公報参照)。

40

【課題を解決するための手段】

50

【0021】

本発明の有機エレクトロルミネッセント素子においては、基板上に（a）陽極層、（b）少なくとも一層の発光層を含んでなる有機構造体、（c）電子供与性金属ドーパントと有機物の混合層である低抵抗電子輸送層、（d）アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンのうちの少なくとも1種を含む有機金属錯体化合物を含んでなる有機金属錯体含有層、（e）反応生成層、及び（f）陰極層、が順に積層され、前記陽極層及び前記陰極層の少なくとも一方が透明であり、前記反応生成層は、前記有機金属錯体化合物中の金属イオンを真空中で金属に還元しうる熱還元性金属を前記有機金属錯体含有層上に成膜して酸化還元反応を起こさせることにより生成されている。

【0022】

本発明の有機エレクトロルミネッセント素子においては、対向する陽極電極と陰極電極の間に、少なくとも一層の発光層を含む発光ユニットを複数個有し、発光ユニットのそれぞれは少なくとも一層からなる電荷発生層によって仕切られており、前記電荷発生層は $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する電氣的絶縁層であり、陰極電極の陽極電極方向に接する層は、（c）電子供与性金属ドーパントと有機物の混合層である低抵抗電子輸送層、（d）アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンのうちの少なくとも1種を含む有機金属錯体化合物を含んでなる有機金属錯体含有層、（e）反応生成層、及び（f）陰極層、から構成され、かつ前記反応生成層は、前記有機金属錯体化合物中の金属イオンを真空中で金属に還元しうる熱還元性金属を前記有機金属錯体含有層上に成膜して酸化還元反応を起こさせることにより生成されている。

【0023】

反応生成層は、有機金属錯体化合物中の金属イオンを真空中で金属に還元しうる熱還元性金属を有機金属錯体含有層上に成膜して酸化還元反応を起こさせることにより、前記有機金属錯体含有層と前記陰極層との界面に形成されていることが好ましい。

【0024】

陰極層は、仕事関数 4.0 eV 以上の仕事関数の金属または導電性化合物を有することが好ましい。

【0025】

電子供与性金属ドーパントのイオン化ポテンシャルは、 4.0 eV 未満であることが好ましく、電子供与性金属ドーパントは、アルカリ金属群、アルカリ土類金属群、希土類金属群から選択される1種以上の金属であることが好ましい。また、低抵抗電子輸送層を構成する電子供与性金属ドーパントと有機物の混合モル比率は、 $1:10 \sim 10:1$ の範囲内にあることが好ましい。

【0026】

低抵抗電子輸送層の比抵抗は、 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であることが好ましく、 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上かつ $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であるとなおよい。

【0027】

有機金属錯体含有層は、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンのうちの少なくとも1種を含む有機金属錯体化合物のみから構成されることが好ましく、有機金属錯体化合物のみからなる有機層の膜厚は、 10 nm 以下であることが好ましい。

【0028】

有機金属錯体含有層は、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンに少なくとも1種を含む有機金属錯体化合物と、少なくとも1種の電子輸送性有機物との混合層であることが好ましい。また、有機金属錯体化合物と前記電子輸送性有機物との混合モル比率は、 $1:10 \sim 10:1$ であることが好ましい。

【0029】

反応生成層を形成するために使用される熱還元性金属は、アルミニウム、シリコン、ジルコニウム、チタン、タングステンより選択されるいずれか1種を含むことが好ましい。

【0030】

10

20

30

40

50

陰極層、熱還元性金属及び／または導電性金属化合物は、抵抗加熱蒸着法、または電子ビーム蒸着法、またはレーザービーム蒸着法のいずれで成膜してもよい。

【0031】

陰極層、熱還元性金属及び／または導電性金属化合物は、スパッタ法によって成膜されていることが好ましく、前記スパッタ法に使用されるスパッタ装置は、所定距離隔てて対向配置した一对のターゲットの各々の周辺の前方に電子を反射する反射電極を設けるとともに、磁界発生手段により各ターゲットの周辺部の近傍にその面に平行な部分を有する平行磁界を形成した対向ターゲット式スパッタ装置であることが好ましい。

【0032】

熱還元性金属、及び、陰極層を形成する金属または導電性金属化合物は、いずれも仕事関数4.0 eV以上の仕事関数を有することが好ましい。 10

【0033】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセント素子の製造方法においては、基板上に陽極層を形成する陽極層形成工程と、陽極層上に、少なくとも一層の発光層を含んでなる有機構造体を形成する有機構造体形成工程と、有機構造体上に、電子供与性金属ドーパントと有機物の混合層である低抵抗電子輸送層を形成する低抵抗電子輸送層形成工程と、低抵抗電子輸送層上に、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンのうちの少なくとも1種を含む有機金属錯体化合物を含んでなる有機金属錯体含有層を形成する有機金属錯体含有層形成工程と、有機金属錯体化合物中の金属イオンを真空中で金属に還元する熱還元性金属を有機金属錯体含有層上に蒸着して反応生成層を形成する反応生成層形成工程と、反応生成層上に仕事関数4.0 eV以上の仕事関数の金属もしくは導電性化合物からなる陰極層を形成する陰極層形成工程とを有する。 20

【発明の効果】

【0034】

本発明は、本発明者らがこれまで鋭意検討して採用してきた、異なる種類の電子注入層や電子輸送層を組み合わせることにより、陰極層からの電子注入時のエネルギー障壁を低減するとともに、注入された電子が発光層に到達するまでの電気抵抗を軽減するための低抵抗電子輸送層を陰極金属層から、反応生成層によって隔てられた層として設け、結果的に該層中には、アルカリ金属等の反応活性な金属が、すべてカチオン状態（酸化状態）として存在し、アルミニウムのような従来から低抵抗配線材料として使用されてきた、安価で化学的に安定な金属を使用した時にも、低駆動電圧が実現できて、かつ駆動寿命も、保存寿命も長期にわたる有機EL素子を実現することができる。従って、本発明の有機EL素子は実用性が高く、表示素子や光源として有効利用が可能である。 30

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

図1は、本発明による有機EL素子の1実施形態を示す模式図である。ガラス基板（透明基板）（基板）1上には、順に、透明電極層2、有機物からなる正孔（ホール）輸送層3、有機物からなる発光層4、金属ドーピング層5、有機金属錯体含有層6、反応生成層7、及び陰極層（陰極）8が積層されている。これらの要素（層）のうち、透明電極層2は「陽極層」（陽極）に、正孔輸送層3と発光層4は「発光層を含んでなる有機構造体」に、金属ドーピング層5は「低抵抗電子輸送層」にそれぞれ対応している。また、「発光層を含んでなる有機構造体」には正孔注入層やホールブロック層も含まれる。 40

【0036】

ただし、後述の実施例に示すように、陰極層8の金属として真空中において熱還元性を有するアルミニウム等の熱還元性金属を使用する場合は、反応生成層7に使用する金属も陰極金属と同じアルミニウムのような熱還元性金属を使用することも勿論可能であり、この場合は、該2つのプロセス（層）を分ける必要はない。特にアルミニウムは金属中でも、その低い比抵抗値（ $2.45 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ）のため、従来から半導体配線材料としても頻繁に使用されており、また可視光線帯域の光の反射率も90%以上と高いので、該熱還元性の性質と相俟って本発明の有機EL素子の重要な要素である、反応生成層7また 50

は陰極層 8 に使用される金属として最も有用である。

【0037】

また、陰極材料をITOのような透明電極にして、陰極層 8 側からも光を取り出したい場合は、反応生成層 7 の形成に消費される熱還元金属の量を必要十分にして、かつ最小限に制御することで、光が透過可能な膜を反応生成層 7 として形成し、その後に陰極である透明電極層 2 を形成すれば良い。

【0038】

本発明で提案した特徴を有する有機EL素子の具体的な積層構成としては、(1)陽極層／発光層／低抵抗電子輸送層／金属錯体含有層／反応生成層／陰極層、(2)陽極層／ホール(正孔)輸送層／発光層／低抵抗電子輸送層／金属錯体含有層／反応生成層／陰極層、(3)陽極層／ホール注入層／発光層／低抵抗電子輸送層／金属錯体含有層／反応生成層／陰極層、(4)陽極層／ホール注入層／ホール輸送層／発光層／低抵抗電子輸送層／金属錯体含有層／反応生成層／陰極層、(5)陽極層／ホール注入層／ホール輸送層／発光層／ホールブロック層／低抵抗電子輸送層／金属錯体含有層／反応生成層／陰極層、などが挙げられる。

【0039】

また、これらの構造の陰極層と陽極層に挟まれた層の全体を「発光ユニット」として、本発明者らが特願2002-086599号(特開2003-272860号)に示した、「陽極層／発光ユニット／電荷発生層／発光ユニット／電荷発生層／...／発光ユニット／陰極層」のように、複数の発光ユニットが電荷発生層で仕切られて構成される、新しい構造の有機EL素子であってもよく、本発明による有機EL素子は、低抵抗電子輸送層／金属錯体含有層／反応生成層の組み合わせが陰極層側に形成されていれば、その他の層はいかなる素子構成であっても良い。

【0040】

上記、低抵抗電子輸送層／金属錯体含有層／反応生成層中の各層に使用される有機物や低抵抗電子輸送層中にドーピングされる(混合される)金属や反応生成層の形成に使用される熱還元性金属の成膜法は、いかなる薄膜形成法であってもよく、例えば蒸着法やスパッタ法が使用できる。

【0041】

また低抵抗電子輸送層である「金属ドーピング層」の作製法は特開平10-270171号公報に記載される共蒸着の手法を用いても良いし、本発明者らが前出の「IEEE Trans. Electron Devices 40, 1342 (1993)」において示したように、ドーピングしたい有機層上に極薄く($<20\text{Å}$)金属を積層して、結果的に有機層中に金属原子が拡散した状態を作り出す手法を用いても良い。

【0042】

また、上記反応生成層に使用されるアルミニウムやジルコニウム等の熱還元性金属や陰極層材料の成膜法も、蒸着法やスパッタ法が使用できるが、真空中における成膜法であればそれに限定されるものではない。

【0043】

低抵抗電子輸送層中の電子輸送性有機物として使用できる有機化合物や、金属錯体含有層中に使用できる金属錯体化合物としては、特に限定はなく、本発明者らがこれまでに開示してきた公開特許明細書中に記載される、前記特開平10-270171号、特開平11-251067号、特開平11-233262号、特開2000-182774号、特開2001-244079号、特開2001-102175号等に記載された有機化合物をそのまま使用できる。

【0044】

正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として使用されるアリールアミン化合物類としては、特に限定はないが、特開平6-25659号公報、特開平6-203963号公報、特開平6-215874号公報、特開平7-145116号公報、特開平7-224012号公報、特開平7-157473号公報、特開平8-48656号公報、特開平

7-126226号公報、特開平7-188130号公報、特開平8-40995号公報、特開平8-40996号公報、特開平8-40997号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-101911号公報、特開平7-97355号公報に開示されているアリアルアミン化合物類が好ましく、例えば、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン、N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル、ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン、N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン、4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノ-ビフェニル-N-フェニルカルバゾール、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]*p*-ターフェニル、4, 4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4, 4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、1, 5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ナフタレン、4, 4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4, 4'-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニル-アミノ]*p*-ターフェニル、4, 4'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4, 4'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4, 4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4, 4'-ビス[N-(2-ペリレニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4, 4'-ビス[N-(1-コロネニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、2, 6-ビス(ジ-*p*-トリルアミノ)ナフタレン、2, 6-ビス[ジ-(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン、2, 6-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン、4, 4'-ビス[N, N-ジ(2-ナフチル)アミノ]ターフェニル、4, 4'-ビス[N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル)フェニル]アミノ]ビフェニル、4, 4'-ビス[N-フェニル-N-(2-ピレニル)-アミノ]ビフェニル、2, 6-ビス[N, N-ジ(2-ナフチル)アミノ]フルオレン、4, 4'-ビス(N, N-ジ-*p*-トリルアミノ)ターフェニル、ビス(N-1-ナフチル)(N-2-ナフチル)アミンなどがある。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

【0045】

さらに、正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として、上述の有機化合物をポリマー中に分散したものや、ポリマー化したものも使用できる。ポリパラフェニレンビニレンやその誘導体などのいわゆる π 共役ポリマー、ポリ(N-ビニルカルバゾール)に代表されるホール輸送性非共役ポリマー、ポリシラン類のシグマ共役ポリマーも用いることができる。

【0046】

陽極層上に形成する正孔注入層としては、特に限定はないが、銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類及び無金属フタロシアニン類、カーボン膜、ポリアニリンなどの導電性ポリマーが好適に使用できる。さらに、本発明者らが特開平11-251067号(対応米国特許第6,423,429B2号)や特開2001-244079号(対応米国特許第6,589,673B1号)で示したように、前述のアリアルアミン類に酸化剤と

10

20

30

40

50

してルイス酸分子を作用させ、アリアルアミン化合物のラジカルカチオンを形成させて正孔注入層として用いることもできる。

【実施例】

【0047】

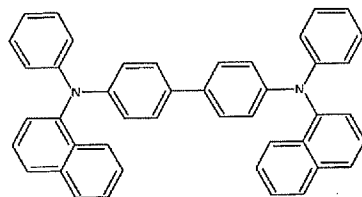
以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。また、実施例と比較するために、発明者らがすでに開発し、開示してきた素子を基準例として併せて説明する。なお、有機化合物、金属、及び電荷発生層の形成には真空機工社製VPC-400、もしくはアネルバ製真空蒸着機とFTSコーポレーション製NFTSスパッタリング装置を使用した。蒸着物質の成膜速度の制御や膜厚の制御は該蒸着機に取付けられている、水晶振動子を使用した成膜モニターCRTM-8000 (ULVAC (日本真空技術社) 製) を使用した。また、成膜後の実質膜厚の測定には、テンコール (Tencor) 社製P10触針式段差計を用いた。素子の特性評価には、ケースレー (KEITHLEY) 社ソースメータ2400、トプコンBM-8輝度計を使用した。素子作製後、陽極層と陰極層間に直流電圧を0.2V/2秒、もしくは1V/2秒の割合でステップ状に印加して、電圧上昇1秒後の輝度及び電流値を測定した。また、ELスペクトルは、浜松ホトニクスPMA-11オプティカルマルチチャンネルアナライザーを使用して定電流駆動し測定した。

【0048】

基準例1

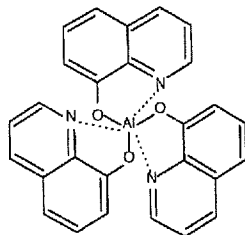
基準例1として、低抵抗電子輸送層 (金属ドーピング層) が陰極層と接触して、電子注入層としても機能する特開平10-270171号公報記載の従来の素子作製例について説明する。基準例1は、図2の積層構成の有機EL素子であって、ガラス基板11上に陽極透明電極12としてシート抵抗10Ω/□のITO (インジウムスズ酸化物、日本板硝子社製) がコートされている。その上にホール輸送性を有する下記式：

【化1】



で表わされるαNPDを 10^{-6} Torr (1 Torr \approx 133.32 Pa) 下で、2 Å/秒の蒸着速度で500 Åの厚さに成膜し、ホール輸送層13を形成する。次に、前記ホール輸送層13の上に、発光層14として下記式：

【化2】

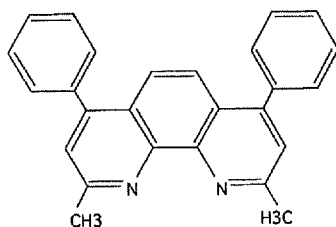


で表されるトリス (8-キノリノラト) アルミニウム錯体層 (以下「Alq」という) をホール輸送層13と同じ条件で400 Åの厚さに真空蒸着して形成する。

【0049】

さらに、前記発光層4の上に、低抵抗電子輸送層 (兼電子注入層) (金属ドーピング層) 15として、下記式：

【化 3】



で表されるバソクプロイン（以下、BCPと記す）とアルカリ金属であるCs（セシウム）をモル比率BCP：Cs＝4：1で共蒸着し300Åの厚さに成膜する。つづいて、陰極層18として、Alを蒸着速度10Å／秒で1000Å蒸着する。発光領域は縦0.2cm、横0.2cmの正形状とした。

【0050】

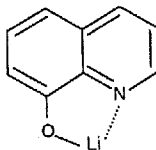
基準例1の有機EL素子において、陽極透明電極12であるITOと陰極電極16であるAlとの間に、直流電圧を印加し、発光層14（Alq）から緑色発光の輝度を測定した結果を図3、図4、図5、図6において、白丸プロット（○）で示す。図3、図4、図5、図6は、それぞれ、素子の電流密度（mA／cm²）－電圧（V）特性（図3）、輝度（cd／m²）－電圧（V）特性（図4）、電流効率（cd／A）－電流密度（mA／cm²）特性（図5）、電力効率（lm／W）－輝度（cd／m²）特性（図6）を示すものである。以下の基準例2、実施例1及び実施例2についても同様である。

【0051】

基準例2

基準例2として、低抵抗電子輸送層（金属ドーピング層）が存在せず、（e）反応生成層が電子注入層として機能する特開平11-233262号公報記載の従来の素子作製例について説明する。基準例2は、図7の積層構成の有機EL素子であって、まず基準例1と同様の条件で、ガラス基板21上に陽極透明電極22及びホール輸送層23を成膜してある。次に発光層24として前述のAlqを700Åの厚さに形成する。つづいて、有機金属錯体含有層26を形成するために、アルカリ金属のリチウムをイオンとして含有する有機金属錯体化合物として下記式：

【化 4】



で表わされるモノ（8-キノリノラト）リチウム錯体（以下「Li q」という）を、10Åの厚さに成膜する。さらに、陰極層28として、Alを蒸着速度10Å／秒で1000Å蒸着する。この素子の場合、有機金属錯体含有層26とAlからなる陰極層28との界面で、反応生成層27が形成される。発光領域は基準例1と同じく縦0.2cm、横0.2cmの正形状とした。

【0052】

基準例2の有機EL素子において、陽極透明電極22であるITOと陰極電極28であるAlとの間に、直流電圧を印加し、発光層24（Alq）から緑色発光の輝度を測定した結果を図3、図4、図5、図6において白四角プロット（□）で示す。

【0053】

実施例1

実施例1として、有機金属錯体含有層が有機金属錯体のみから構成される素子について説明する。図8に示す本実施例の有機EL素子は次のように作製した。まず基準例1と同様の成膜条件で、ガラス基板31上に陽極透明電極32、ホール輸送層33、発光層34及び金属ドーピング層（低抵抗電子輸送層）35であるBCPとCsの共蒸着膜を成膜し

た。次に、基準例 2 と同様に、有機金属錯体含有層 36 である Liq を 2.5 Å の厚さに成膜した。最後に、Liq 中の金属イオンを真空中で金属に還元しうる熱還元性金属である Al (アルミニウム、仕事関数: 4.2 eV) を、陰極層 38 として、蒸着速度 10 Å/秒で 1000 Å 蒸着した。これにより、有機金属錯体含有層 36 と Al からなる陰極層 38 との界面で酸化還元反応が起き、反応生成層 37 が形成される。発光領域は基準例 1 及び 2 と同じく縦 0.2 cm、横 0.2 cm の正形状とした。

【0054】

実施例 1 の有機 EL 素子において、陽極透明電極 32 である ITO と陰極電極 38 である Al との間に、直流電圧を印加し、発光層 34 (Alq) から緑色発光の輝度を測定した結果を図 3、図 4、図 5、図 6 において十字プロット (+) で示す。

10

【0055】

実施例 2

実施例 2 として、有機金属錯体含有層が有機金属錯体化合物と電子輸送性有機物の混合層から構成される素子について説明する。図 9 に示す本実施例の有機 EL 素子は次のように作製した。まず、基準例 1 と同様の成膜条件で、ガラス基板 41 上に陽極透明基板 42、ホール輸送層 43 及び発光層 44 (Alq) を成膜した。次に金属ドーピング層 (低抵抗電子輸送層) 45 である、BCP と Cs の共蒸着膜を 200 Å 成膜した。さらに、有機金属錯体含有層 46 として、BCP と Liq を共蒸着の手法でモル比 1:1 で 1000 Å の厚さで成膜した混合層 46 を形成した。最後に、Liq 中の金属イオンを真空中で金属に還元しうる熱還元性金属である Al を、陰極層 48 として、蒸着速度 10 Å/秒で 1000 Å 蒸着した。

20

【0056】

実施例 2 の素子の場合、有機金属錯体含有層 36 と Al からなる陰極層 38 との界面で酸化還元反応が起き、反応生成層 47 が形成される。発光領域は、基準例 1、2 及び実施例 1 と同じく縦 0.2 cm、横 0.2 cm の正形状とした。なお、実施例 1 及び実施例 2 において、熱還元性金属としての Al に代えてシリコン、ジルコニウム、チタン、タンタムを用いてもよい。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、またはレーザービーム蒸着法のいずれの方法で行ってもよい。さらに、蒸着に代えてスパッタリングによってアルミニウムを成膜してもよい。

【0057】

実施例 2 の有機 EL 素子において、陽極透明電極 12 である ITO と陰極電極 16 である Al との間に、直流電圧を印加し、発光層 14 (Alq) から緑色発光の輝度を測定した結果を図 3、図 4、図 5、図 6 において白三角プロット (△) で示す。

30

【0058】

実施例 3

実施例 3 として、反応生成層に使用される熱還元性金属が Al であって、陰極層が透明電極である ITO である有機 EL 素子について説明する。図 10 に示す本実施例の有機 EL 素子は次のように作製した。まず実施例 2 と同様の成膜条件で、ガラス基板 51 上に陽極透明電極 52、ホール輸送層 53、発光層 54、金属ドーピング層 55 及び有機金属錯体含有層である混合層 56 を形成した。次に、熱還元性金属である Al を 15 Å の膜厚に相当する量だけ、混合層 56 の上に蒸着して熱還元反応を起こさせることによって、反応生成層 57 を形成した。最後に、陰極層 58 として導電性化合物である ITO を透明陰極層 16 として本発明者らが特願 2001-142672 号で提案したスパッタリングの手法を用いて、成膜速度 4 Å/秒で 1000 Å の厚さに成膜した。

40

【0059】

本実施例で用いたスパッタ装置は、所定距離隔てて対向配置した一对のターゲットの各々の周辺の前方に電子を反射する反射電極を設けるとともに、磁界発生手段により各ターゲットの周辺部の近傍にその面に平行な部分を有する平行磁界を形成した、対向ターゲット式スパッタ装置である。なお、ITO の成膜は蒸着によって行ってもよく、蒸着は、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、またはレーザービーム蒸着法のいずれの方法で行って

50

もよい。

【0060】

実施例3の有機EL素子において、陽極透明電極52であるITOと透明陰極電極58であるITOとの間に、直流電圧を印加し、発光層54 (Alq) から緑色発光の輝度を測定した結果を図11、図12、図13、図14において白丸プロット(○)で示す。図11、図12、図13及び図14は、それぞれ、実施例3の素子の電流密度 (mA/cm^2) - 電圧 (V) 特性 (図11)、輝度 (cd/m^2) - 電圧 (V) 特性 (図12)、電流効率 (cd/A) - 電流密度 (mA/cm^2) 特性 (図13)、電力効率 (lm/W) - 輝度 (cd/m^2) 特性 (図14) を示すものである。この素子の発光開始電圧 (turn-on voltage) は2.4Vであり、ITOのような5.0eV程度の高い仕事関数値を有する電極を陰極層として用いても、本発明の層を陰極層に接する層として設ければ、電子注入に際してのエネルギー障壁を実質的に0とすることができることが分かった。

10

【0061】

参考例

参考例として、低抵抗電子輸送層等の比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) を測定した。比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) の測定法は、被測定物の比抵抗の値 (レンジ) によって2種類の方法で測定した。

【0062】

第1の測定法は、比較的比抵抗の大きい物質に対して適当とされる方法であって、被測定物の蒸着薄膜を電極で挟持した形態 (図15及び図16に示すサンドイッチ構造の比抵抗評価用素子) で測定を行う (サンドイッチ法)。印加電圧 (V) と被測定物薄膜の膜厚 (cm) (つまり電極間距離) から得られる電場 E (V/cm) と、観測電流 (A) と電流が流れる領域の断面積 (cm^2) とから得られる電流密度 (A/cm^2) との比 (V/cm) / (A/cm^2) = ($\Omega \cdot \text{cm}$) から比抵抗を算出した。

20

【0063】

比抵抗評価用素子は、2mm幅のITO (またはAl) 電極62上に被測定物69を所望の膜厚になるように蒸着し、最後に2mm幅のアルミニウム電極68をITO電極62と直交するように成膜することによって作製した。

【0064】

第2の測定法は、比較的比抵抗の小さい物質に対して適当とされる方法で、並置構造の比抵抗評価用素子を用いて測定する (並置法)。すなわち、図17及び図18に示したように、まず基板100上の同一平面上に予め陽極層101、陰極層108となる電極を所定距離 (L (cm)) 隔てて成膜されたものを用意しておく。次に、その上から被測定物109の蒸着薄膜を所定の開口幅 (W (cm)) を有するエリア規定用金属マスクを介して、所定の膜厚 (t (cm)) を成膜する。この場合得られる電場 E (V/cm) は、印加電圧 (V) を電極間距離 (L (cm)) で除して算出され、電流密度 (A/cm^2) は観測電流 (A) を電流が流れる領域の断面積 (この場合は $W \times t$ (cm^2)) で除して算出される。このようにして得られた値から、前記のサンドイッチ構造の場合と同様に、比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) を算出した。

30

【0065】

被測定物の種類は、ITO (透明電極材料)、CsとBCPの共蒸着膜 (Cs:BCP = 1:1 (モル比)、本発明の低抵抗電子輸送層)、LiとAlqの共蒸着膜 (Li:Alq = 1:1 (モル比)、本発明の低抵抗電子輸送層)、 α -NPD (ホール輸送性のアリアルアミン)、Alq₃ (発光材料) である。ITOは、並置構造の比抵抗評価用素子で測定し、CsとBCPの共蒸着膜、LiとAlqの共蒸着膜、 α -NPD及びAlq₃は、サンドイッチ構造の比抵抗評価用素子で測定した。

40

【0066】

図19に比抵抗の測定結果を示す。図中の○、—、|、□及び△印は、それぞれ、被測定物がITO、ITO/Cs:BCP/Al、Al/Li:Alq₃/Al、Al/Alq₃/Al及びITO/ α -NPD/Alの場合の測定結果である。

50

【0067】

図19より、各被測定物の被抵抗は以下ようになった。

I T O (図19中の○印) :	$4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (並置法)
I T O / C s : B C P / A l (図19中の一印) :	$2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ (サンドイッチ法)
A l / L i : A l q ₃ / A l (図19中の 印) :	$2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ (サンドイッチ法)
A l / A l q ₃ / A l (図19中の□印) :	$6 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ (サンドイッチ法)
I T O / α -N P D / A l (図19中の△印) :	$1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ (サンドイッチ法)

10

【0068】

図19に示される通り、本発明の低抵抗電子輸送層である金属ドーピング層(|印と一印)は、電場と電流(電流密度)が比例するオーム電流の性質を示し、それらの比抵抗は $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上で $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲にある。一方、 α -N P D (△印)やA l q₃ (□印)のような純粋な有機物は電場と電流が比例しないため、元来比抵抗値を定義できないが、電流が観測され始めるところで得られたデータから算出した。

【0069】

上述の基準例1と基準例2の結果を比較すると、より低電圧で駆動できるのは基準例1の方であり、一方、電流効率(量子効率)は基準例2の方が高い。実施例1と実施例2の結果は基準例2の高い電流効率(量子効率)とほぼ同等の値を維持したままであり、また低電圧駆動特性は基準例1の特性に近い。従って本発明の素子は、本発明者らがこれまで検討し開示してきた電子注入または電子輸送層の特長を併せ持つ性質を有することが分かった。また有機E L素子の駆動寿命は、電流密度に略比例することが、当業者間では広く知られており、電流効率(量子効率)の高い本発明の素子は当然ながら高い駆動寿命を有する。

20

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】本発明の1実施形態に係る有機E L素子の構成を示す模式図である。

30

【図2】基準例1の有機E L素子の構成を示す模式図である。

【図3】基準例1、基準例2、実施例1及び実施例2の有機E L素子の電流密度(mA / cm^2)対電圧(V)特性を示す図である。

【図4】基準例1、基準例2、実施例1及び実施例2の有機E L素子の輝度(cd / m^2)対電圧(V)特性を示す図である。

【図5】基準例1、基準例2、実施例1及び実施例2の有機E L素子の電流効率(cd / A)対電流密度(mA / cm^2)特性を示す図である。

【図6】基準例1、基準例2、実施例1及び実施例2の有機E L素子の電力効率(lm / W)対輝度(cd / m^2)特性を示す図である。

【図7】基準例2に係る有機E L素子の構成を示す模式図である。

40

【図8】実施例1に係る有機E L素子の構成を示す模式図である。

【図9】実施例2に係る有機E L素子の構成を示す模式図である。

【図10】実施例3に係る有機E L素子の構成を示す模式図である。

【図11】実施例3に係る有機E L素子の電流密度(mA / cm^2)対電圧(V)特性を示す図である。

【図12】実施例3に係る有機E L素子の輝度(cd / m^2)対電圧(V)特性を示す図である。

【図13】実施例3に係る有機E L素子の電流効率(cd / A)対電流密度(mA / cm^2)特性を示す図である。

【図14】実施例3に係る有機E L素子の電力効率(lm / W)対輝度(cd / m^2)特

50

性を示す図である。

【図 15】 サンドイッチ法による比抵抗評価用素子を示す平面図である。

【図 16】 図 15 の線 X V I - X V I における断面図である。

【図 17】 並置法による比抵抗評価用素子を示す平面図である。

【図 18】 図 17 の線 X V I I I - X V I I I における断面図である。

【図 19】 被測定物の比抵抗の測定結果を示す図である。

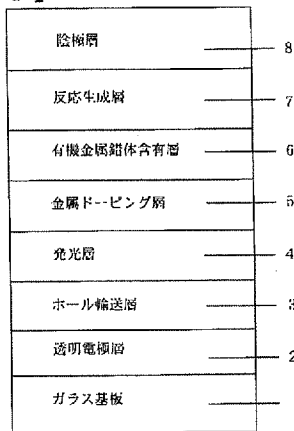
【符号の説明】

【0071】

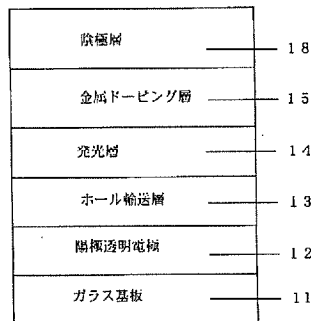
- | | |
|------------------|------------|
| 1、11、21、31、41、51 | ガラス基板 |
| 2、12、22、32、42、52 | (陽極) 透明電極層 |
| 3、13、23、33、43、53 | ホール輸送層 |
| 4、14、24、34、44、54 | 発光層 |
| 5、15、35、45、55 | 金属ドーピング層 |
| 6、26、36、46、56 | 有機金属錯体含有層 |
| 7、27、37、47、57 | 反応生成層 |
| 8、18、28、38、48、58 | 陰極層 |

10

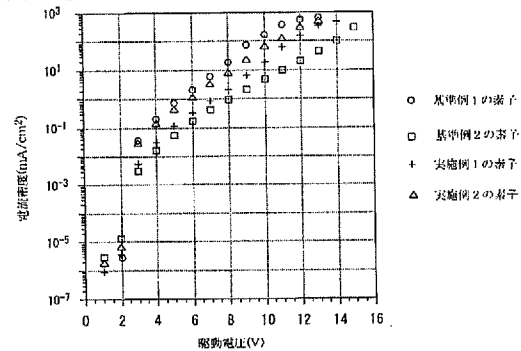
【図 1】



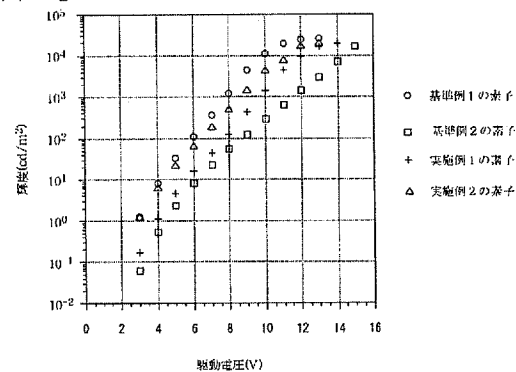
【図 2】



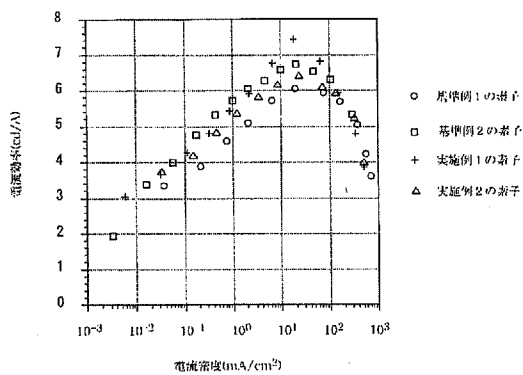
【図 3】



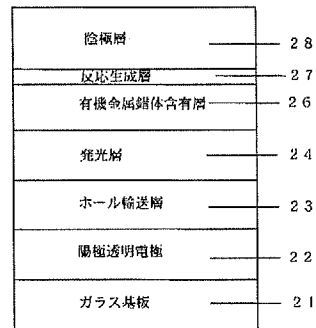
【図 4】



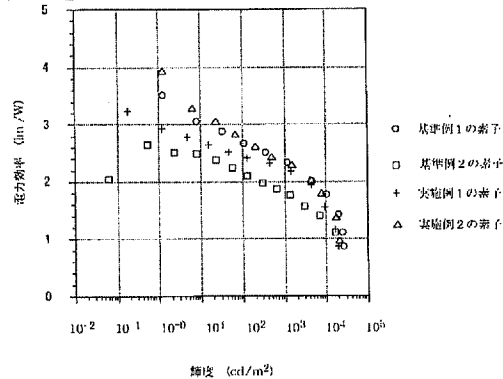
【図 5】



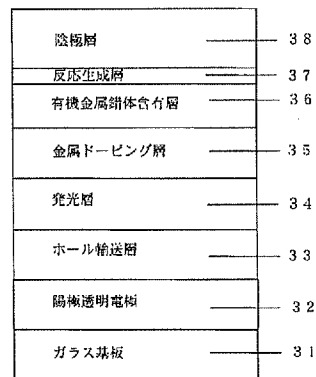
【図 7】



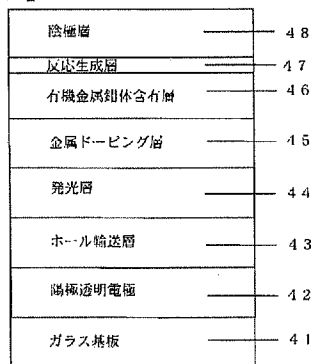
【図 6】



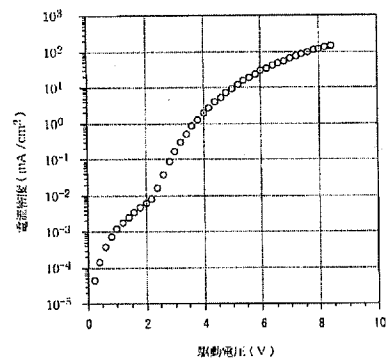
【図 8】



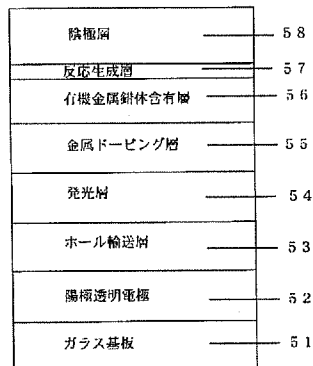
【図 9】



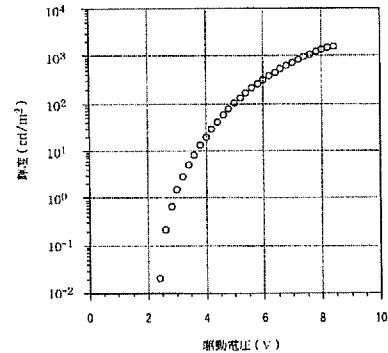
【図 11】



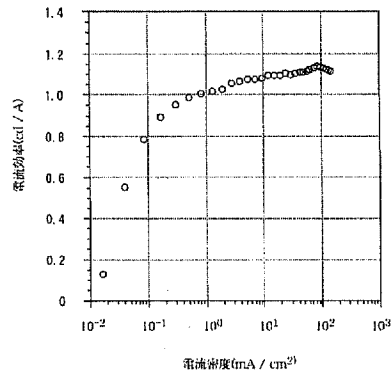
【図 10】



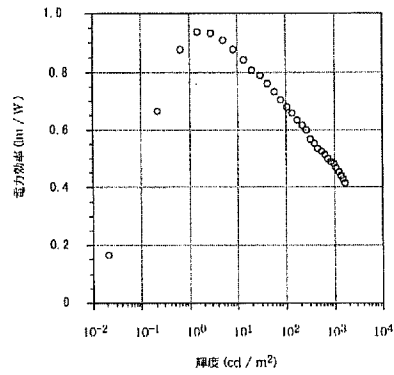
【図 12】



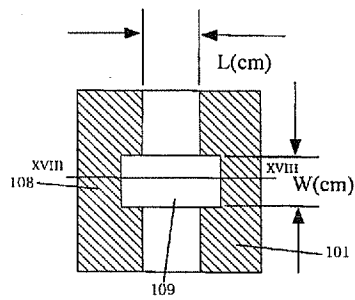
【図13】



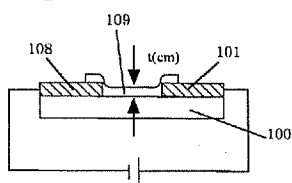
【図14】



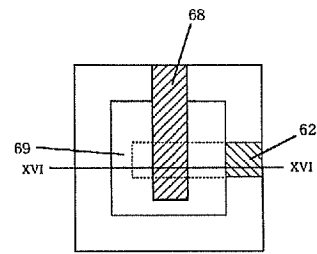
【図17】



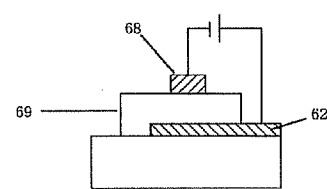
【図18】



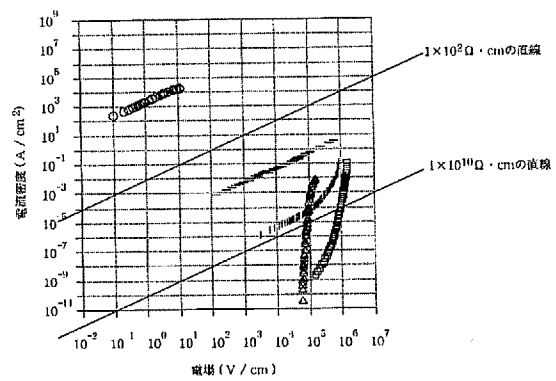
【図15】



【図16】



【図19】



フロントページの続き

(72)発明者 仲田 壮志

神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社アイメス内

(72)発明者 川村 憲史

神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社アイメス内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB06 AB08 AB11 CB01 CC00 DB03 FA00